Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg
Vorstand: Professor Dr. FISCHER

Ionogener oder nichtionogener Bau zusammengehöriger Stoffe in seiner Auswirkung auf die chemische Reaktionsfähigkeit

*

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg zur Erlangung
der naturwissenschaftlichen Doktorwürde

vorgelegt am 21. Dezember 1937 von

Ilse Stoll
aus Torgau

1938

Buchdruckerei Fritz & Rappert Nachfolger, Inhaber Anton Weltz, Ochsenfurt a. M.

Berichterstatter: Professor Dr. S. SKRAUP
Professor Dr. F. G. FISCHER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

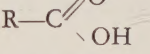
Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. SIEGFRIED SKRAUP in der Zeit vom Wintersemester 1935/36 bis Wintersemester 1937/38 im Chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Gerne erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für seine wertvollen Ratschläge und vielseitigen Anregungen sowie für das mir entgegengebrachte Wohlwollen herzlichst zu danken.

Allgemeiner Teil.

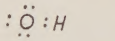
GRIMM[1]) unterscheidet in seinen Arbeiten über die Charakterisierung der verschiedenen Bindungsarten im Molekül fünf Gruppen von Verbindungen, die er folgendermaßen bezeichnet: Salze (polar)-Metalle, diamantartige Stoffe, Nichtmetallmoleküle (unpolar)-Edelgase. Von diesen Verbindungstypen sind ihrem Feinbau nach am klarsten die Salze, die aus Ionen aufgebaut sind, und die „Nichtmetallmoleküle", deren Bau durch die Oktettheorie[2]) charakterisiert ist.

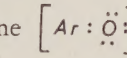
Dabei können Moleküle, die man üblicherweise strukturell („Grobstruktur") einheitlich formuliert, ihrem Feinbau nach in beiden Typen, also als Isomere auftreten: So leitet HANTZSCH[3]) für die Carbonsäuren



aus dem optischen Verhalten sowie den Unterschieden gegenüber Diazoessigester in verschiedenen Lösungsmitteln zwei Isomere ab, die er als Pseudosäure, den Estern in ihrer Konstitution entsprechend, und echte oder „Komplex"-Säure bezeichnet, die im Sinne obiger Ableitung zwanglos mit der nichtionogenen bezw. ionogenen Bindung wiederzugeben sind:

Analog zu HANTZSCH's Formeln der beiden Isomeren von Säuren kann man auch die Eigenschaften der Phenole durch die nichtionogene



oder (bezw. und) ionogene 

Bindung formulieren.

---

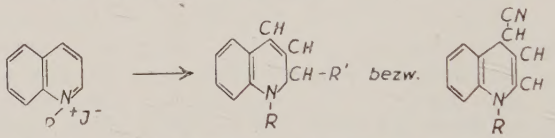
[1]) Z. f. El. 34, 430. — Z. f. angew. Ch. 47, 53 und die dort zitierte Literatur.
[2]) G. N. LEWIS: Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle (1927).
[3]) B. 50, 1422.

Es hat sich nun gezeigt, daß der ionogene bezw. polare Bau eines Moleküls einen ganz besonderen Einfluß auf chemische Reaktionen eines anderen, auch nicht polar gebauten Moleküls auszuüben vermag.

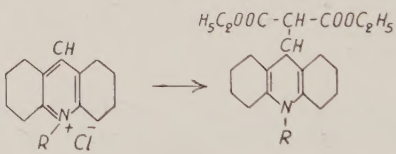
Solche Vorgänge sind die von SKRAUP und OP DE HIPT[4]) beobachteten Umlagerungen von Ölsäure-ester unter dem katalytischen Einfluß von Salzen und Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, mit großem Dipolmoment (polar), sowie entsprechende Beeinflussung des thermischen Zerfalls der Carbonsäure-phenylester, die SKRAUP und MICHAELIS[5]) beschreiben.

Hat sich somit katalytischer Einfluß von ionogene bezw. polare auf andere Moleküle gezeigt, so sollten sich auch charakteristische Unterschiede bei Stoffen erwarten lassen, die in ihrer Struktur zwar eng zusammengehören[6]), sich aber dadurch unterscheiden, daß die eine ionogen und die andere nichtionogen gebaut ist. Das ist in der Gruppe Chinolin-Chinoliniumverbindung tatsächlich der Fall, in der die Chinoliniumverbindung mit größter Leichtigkeit substituierbar ist unter Bedingungen, die das zugehörige Chinolinderivat selbst unverändert lassen.

Hierher gehört die Alkylierung der Chinoliniumsalze[7]) mittels Alkylmagnesiumhaloiden im Kern, außerdem kann bei ihnen mit Kaliumcyanid direkt die CN-Gruppe eingeführt werden:



was mit der Einführung des Malonesterrestes in Acridiniumchlorid nach DIMROTH, CRIEGEE und SPIEGELBERG[8]) in Parallele steht.



---

[4]) Diss. OP DE HIPT, Würzburg, 1936.

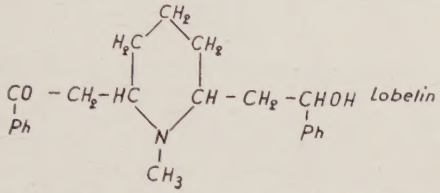
[5]) Diss. MICHAELIS, Würzburg, 1934.

[6]) Sogar gegenseitige Beeinflussung innerhalb ein und desselben Moleküls ist beobachtet. Vgl. SKRAUP und OP DE HIPT (s. d. S. 3). Deutung der Beobachtung von KRAFT, der im wesentlichen das Nitril der Elaidinsäure anstelle des gesuchten Nitrils der Ölsäure erhielt. (B. 33, 3584.)

[7]) B. 37, 4666; B. 42, 1101.

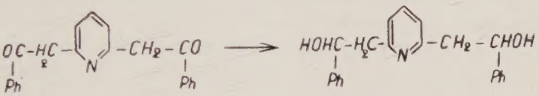
[8]) Diss. CRIEGEE, Würzburg 1925, S. 11. — Diss. SPIEGELBERG, Würzburg 1926. Außerdem sind noch die Xanthylium- und Dinaphthopyryliumsalze kupplungsfähig z. B. mit Acetessigester und sogar mit Phenolen. C. r. 140, 1538; C. r. 137, 859.

Vielleicht noch interessanter sind die analogen Erscheinungen bei den Pyridin und Pyridiniumverbindungen. Wie sich bei der Lobelinsynthese[9]) zeigt,

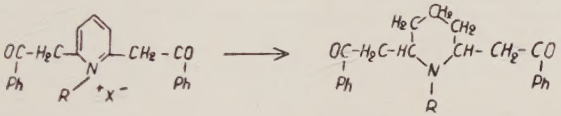


werden in der Pyridinreihe die Ketongruppen der Seitenketten vor dem Kern (A), in der Piridiniumreihe gerade der Kern vor den Seitenketten (B) hydriert:

A)



B)



KARRER[10]) brachte im Zusammenhang mit dem Warburg'schen Co-ferment ein weiteres Beispiel. Seine Versuche ergaben, daß nur Pyridiniumverbindungen mit Hydrosulfit hydriert werden konnten, und von diesen nur das Nikotinsäure-amid-jodmethylat sich wie das Co-ferment verhielt, während die zugehörigen Pyridinderivate sich nicht erst hydrieren lassen.

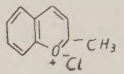
In diesem Zusammenhang interessierte uns eine von BAEYER[11]) geschliderte Reaktion, die Überführung des Dimethyl-pyron-jodmethylates in das entsprechende Pyridinderivat.

Der Stickstoff war unter so milden Bedingungen eingeführt worden, daß wir hierin die Möglichkeit zu einer biologischen Alkaloidsynthese sahen, die sich neben die bisher dafür diskutierten Mechanismen[12]) stellen könnte.

---

[9]) A. 473, 83 u. f. bes. S. 126.
[10]) Bio. 285, 297. — Helv. 19, 811, 1028. — C. 36 II 3428, 491.
[11]) B. 43, 2337.
[12]) Arbeiten von ROBINSON, SCHÖPF und anderen. — Soc. 111, 762, 876;

Bei entsprechenden Versuchen[13]) mit dem aus Salicylalaceton[14]) erhältlichen Pyryliumsalz[15])



konnten wir aber den Ringsauerstoff durch Stickstoff oder Schwefel höchstens andeutungsweise ersetzen.

Ganze Reihen zusammengehöriger Stoffe, die in jeder Form mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens positiver farbig auftreten, in der zweiten Form sämtlich farblos sind, hat HANTZSCH[16]) in den Pyridin[17])-halogen-alkylaten beschrieben, weitere Beispiele geben EMMERT und STAWITZ[18]) für die Dipyridylverbindungen. Dabei werden von diesen Autoren die farblosen Isomeren als Salze, die farbigen — ohne zwingende Gründe — als nichtionogene Moleküle angesehen. Angaben über verschiedene Reaktionsfähigkeit fehlen.

Ausgeprägt dagegen sind die Abstufungen in der Farbe sowohl wie der Reaktionsfähigkeit bei den Diazohaloiden in Abhängigkeit vom wechselnden Anion. Es sind das

Diazo-	chlorid	-bromid	-rhodanid	-jodid
	farblos	schwach farbig	stark farbig	intensiv farbig
und	kaum explosiv	wenig explosiv	sehr explosiv	äußerst explosiv

Es war unsere Absicht, die Bildung ionogener oder nichtionogener Stoffe und deren thermischen Zerfall an einem Material zu studieren, das breitere Variation in der Zusammensetzung der Komponenten erlaubte.

Als Ausgangspunkt dafür erschienen die Diaryljodoniumsalze und ihre Analogen geeignet, nachdem SKRAUP und STADELMANN[19]) gezeigt hatten, daß Diphenyljodoniumbenzoat (a) thermisch ganz glatt in Jodbenzol und Phenylbenzoat zerfällt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\diagdown J \; {}^{+}\!\!-\!\!{}^{-}OOC \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5J + C_6H_5COOC_6H_5$$
(a)

eine Umsetzung, aus der wir verschiedene Weiterungen zu ziehen beabsichtigten.

Soc. 125, 2163, 1751; Soc. 129, 1; Soc. 129, 242; C. 36 II 3302 und früher; A. 523, 1. und früher; B. 67, 696 (34); Helv. 16, 1345 letzter Absatz; A. 469, 93.

[13]) Siehe Versuchsteil Seite 37.

[14]) B. 24, 3180.

[15]) A. 356, 299.

[16]) B. 52, 1544.

[17]) Analoges gilt für Chinolin, Acridin u. a.

[18]) C. 23 I 677.

[19]) Diss. STADELMANN, Würzburg 1935.

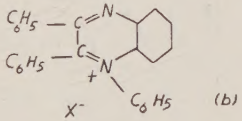
Beim Übergang zu Verbindungen mit anderen Zentralatomen wie Stickstoff und Schwefel fiel uns aber schon bei diesen die Tatsache auf, daß eine ganze Reihe der von uns hergestellten „Salze" gar nicht ionogen gebaut war, sodaß eine diesbezügliche Untersuchung vorausgenommen werden mußte, über die zunächst berichtet sei.

Die Lösungen der nur in Wasser erhältlichen Diaryljodoniumbasen sowie die aus ihnen durch Säuren erhältlichen Salze geben nach WILLGERODT[20]) alle Ionenreaktionen auf OH' oder das Säureanion einerseits (Cl', SO_4'', CO_3''), auf das Diaryljodoniumion andererseits, das z. B. durch das schwerlösliche Jodid gekennzeichnet ist.

Für das uns interessierende Diphenyljodoniumbenzoat war der Salzcharakter durch die Unlöslichkeit in Äther, Benzol und dgl. sowie durch die Ionenreaktionen bestimmt; denn mit Säuren konnte Benzoesäure gefällt werden, und mit Kaliumjodid erhielten wir das schwerlösliche Diphenyljodoniumjodid, dessen polarer Bau durch Untersuchungen von MEDLIN[21]) mit Röntgenstrahlen bewiesen wurde.

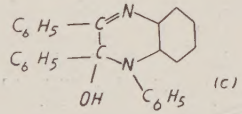
In den Diaryljodoniumionen ist das Zentralatom bis zur Maximalvalenz von aromatischen Resten umgeben. Analog gebaute Ammoniumsalze, bei denen die vier Wasserstoffatome der NH_4-Gruppe nur durch Aryle ersetzt wären, sind nicht bekannt. Als Ersatz griffen wir daher zu Verbindungen, bei denen der Stickstoff in einem aromatischen Ring eingebaut war.

Als erstes Beispiel wählten wir die Stilbazonium[22])-reihe (b). Während die bisher beschriebenen Salze der Formel:



(b)

die zu erwartenden Ionenreaktionen geben, ist die entsprechende Base nicht zu erhalten. HANTZSCH und KALB[23]) zeigten, daß sie sich sofort in die Pseudobase (c) umlagert[24]),



(c)

---

[20]) Org. Verbindungen mit mehrwertigem Jod.
[21]) C. 36 II 276.
[22]) B. 32, 597; B. 32, 3127.
[23]) B. 32, 597; B. 32, 3127.
[24]) Diese Formulierung ist gut gekennzeichnet durch Fluorescenz, Halochromie und Übergang in die Salzreihe.

die als Nichtelektrolyt ätherlöslich ist. Sie verhält sich gegen Indikatoren (Thymolphthalein) indifferent, sodaß wir einen Laugeverbrauch bei den Salzen fanden.

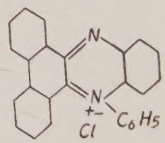
Diese Eigenschaft zeigte außer dem schon bekannten Chlorid noch das sym-Dinitrobenzoat und Rhodanid, die aus dem Stilbazoniumchlorid und den entsprechenden Alkalisalzen dargestellt wurden.

Das sym-Dinitrobenzoat, unlöslich in Äther, konnte mit Natronlauge titriert werden.

Beim Übergießen des Rhodanides mit Äther färbte sich dieser zwar, aber der größte Teil des Salzes blieb ungelöst. Auch verbrauchte das Rhodanid Lauge sehr langsam und in der Lauge konnten Rhodanidionen nachgewiesen werden. Von verdünnter Schwefelsäure wurde es nur langsam angegriffen. Danach ist auch das Rhodanid als ionogen anzusehen.

Dagegen waren Benzoat, o-Nitrobenzoat, Acetat, Cyanid und Cyanat ätherlöslich und fluorescierten. Sie waren daher keine Salze. Vielmehr erwies sich identisch mit dem Essigsäureester des Carbinols[25]) unser Präparat eines „Acetates", das wir aus der wässerigen Lösung der zweifellosen Salze Stilbazoniumchlorid und Natriumacetat[26]) abschieden. Außer der Übereinstimmung der Schmelzpunkte zeigten beide Substanzen die Fluorescenzerscheinung und Dauerhalochromie. Durch verdünnte Schwefelsäure wurden sie hydrolysiert, wie auch die übrigen ätherlöslichen Ester der Reihe.

Bei unserer nächsten Versuchsreihe gingen wir vom Flavindulinchlorid[27]) (d) aus:



(d)

Die (für sich nicht beständige) Flavindulinbase[28]) lagert sich wie die Stilbazoniumbase in das Carbinol um, wodurch auch hier ein Laugeverbrauch der Salze beobachtet wurde.

Alle Flavindulinsalzversuche wurden durch Zusammengeben von Flavindulinchloridlösung und der entsprechenden Alkalisalzlösung gemacht. So erhielten wir das sym-Dinitrobenzoat, Rhodanid und Cyanat, die die gleichen Eigenschaften wie das Chlorid zeigten. Sie waren unlöslich in Äther und verbrauchten Lauge. Die genau so dargestellten Verbindungen: Benzoat, Acetat, o-Nitrobenzoat und Cyanid waren dagegen

[25]) Von KEHRMANN und WOULFSON aus dem freien Carbinol und Essigsäureanhydrid dargestellt. B. 32, 1042.

[26]) Silberacetat verhielt sich ebenso.

[27]) Frdl. 4, 399.

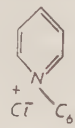
[28]) B. 42, 1105.

ätherlöslich und fluorescierten. Hier hatten wir nicht-ionogene Verbindungen erhalten.

Die Fluorescenzerscheinung, die in der Stilbazoniumreihe nur bei Verbindungen vom Typus der Pseudobase beobachtet wurde, ließ uns in Analogie dazu die gleiche Struktur der Flavindulinester annehmen, denn auch die Flavindulinsalze (Chlorid) fluorescierten nicht. Die Analogie mit den entsprechenden Stilbazoniumverbindungen zeigte sich auch in der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, welche die Ester fast momentan hydrolysierte.

Das Flavindulincyanat erwies sich als Salz, die entsprechende Verbindung der Stilbazoniumgruppe war nicht ionogen, sonst fanden wir zwischen den beiden Reihen weitgehende Übereinstimmung.

Die Versuche mit Phenylpyridiniumchlorid[29]) (e)



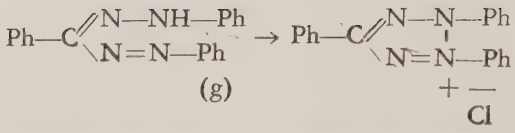
wurden durch Zusammengeben der Alkalisalzlösungen und Phenylpyridiniumchloridlösung gemacht. Auch die Phenylpyridiniumbase ist nicht beständig, sie lagert sich in eine nichtionogene Pseudobase, vielleicht ein Pyridon-derivat, um. Aus diesem Grunde erhielten wir auch hier beim Salz einen Laugeverbrauch. Interessant war der Verlauf des Versuches mit Natrium-sym-dinitrobenzoat. Wir konnten zwei kristalline Verbindungen isolieren, die sich nach der Analyse als isomer ergaben. Eine der beiden Substanzen konnte einmal mit Natronlauge titriert werden und weiterhin quantitativ in sym-Dinitrobenzoesäure und Phenylpyridiniumchlorid gespalten werden. Diese Substanz war daher ein Salz. Die Hydrolyse des dazu isomeren Produktes mit verdünnter Salzsäure führte quantitativ zu denselben Spaltstücken. Dagegen konnte es nicht mit Natronlauge titriert werden und erwies sich daher als nichtionogen gebaut.

Wir hatten also nebeneinander die ionogen- und nichtionogen-gebauten Verbindungen erhalten, die sich auch beim thermischen Zerfall wesentlich verschieden verhielten (s. S. 28).

Beim Zufügen von Natriumbenzoat, Natrium-o-nitrobenzoat, Kaliumrhodanid und Kaliumcyanid zur Phenylpyridiniumchloridlösung erhielten wir wasserunlösliche Trübungen, die mit Äther aus der Lösung ausgeschüttelt werden konnten, also keine Salze waren.

Als weiteres Beispiel wurde das Triphenyl-tetrazoliumchlorid[30]) (f) gewählt. Es wurde durch Oxydation von Formazylbenzol (g) dargestellt:

[29]) A. 330, 368; A. 333, 328; J. pr. 2 69, 114.
[30]) B. 27, 2921.

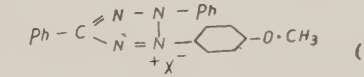


(g) (f)

Die dazugehörende Base ist in wässeriger Lösung beständig. Sie scheint sich aber bei Gegenwart von Alkalien in eine Pseudobase umzulagern, da wir einen Laugeverbrauch der Salze fanden. PECHMANN und RUNGE[30]) erhielten durch Umsetzung von Tetrazoliumchlorid mit Alkalisalzen unlösliche Salze wie Carbonat, Nitrat und andere, die unlöslich in Äther waren.

Das von uns auf dieselbe Weise dargestellte sym-Dinitrobenzoat war ebenfalls ein Salz wie das Chlorid, das ätherunlöslich war und Lauge verbrauchte. Dagegen bekamen wir mit Natriumbenzoat, Natrium-o-nitrobenzoat, Kaliumrhodanid und Kaliumcyanid ätherlösliche Verbindungen, die keinen Salzcharakter besaßen.

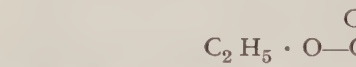
Es ist interessant, daß beim Übergang von der Triphenyltetrazolium- zur Diphenyl-anisyl-tetrazoliumreihe[31]) (h)



(h)

sich der Charakter der Benzoate und Rhodanide entscheidend ändert: Sie waren in jener nichtionogene Ester, erwiesen sich bei der (von der offenbar stärkeren Base[32]) abgeleiteten) Diphenylanisyl-tetrazoliumreihe als Salze, die ätherunlöslich waren und Lauge verbrauchten.

Als Verbindung mit Schwefel als Zentralatom wählten wir Diphenylphenetyl-sulfoniumchlorid[33]) (i):



(i)

Die Sulfoniumbase ist nur in wässeriger Lösung zu erhalten. Ihre Salze zeigen die typischen Ionenreaktionen.

Wir stellten einige wasserunlösliche Salze dar. Beim Zusammengeben von Sulfoniumchlorid- und den entsprechenden Alkalisalzlösungen fielen die Salze als offenbar stark hydratisierte Öle aus. So wurden Benzoat, o-Nitrobenzoat, sym-Dinitrobenzoat und Rhodanid erhalten. Die Salze waren als solche unlöslich in Äther und verbrauchten Natronlauge, was einen Übergang der Sulfoniumbase in eine nichtionogene Verbindung an-

---

[31]) B. 29, 1846.

[32]) Vergleiche die Diss. konst. des Phenyl-diazoniumhydroxydes K [OH] = $1{,}23 \cdot 10^{-3}$ mit der des p-Anisyl-diazoniumhydroxydes, die unmeßbar groß ist. B. 31, 1631; B. 33, 2148.

[33]) Chem. Soc. 89 I, 697.

zeigt, obwohl über Pseudobasen dieser Reihe noch kaum diskutierte Vorstellungen existieren.

Wir können zusammenfassend über die Salzreihen sagen: In der Diaryljodonium- und Triarylsulfoniumreihe sind nur Salze gefunden worden; während bei den verschiedenen Ammoniumreihen ionogen- oder nichtionogen-gebaute Verbindungen je nach Wahl des Anions erhalten wurden. So fanden wir bei allen diesen Ammoniumbasen Cyanide, Acetate und Benzoate, die nicht ionogen waren, während überall die sym-Dinitrobenzoate Salzcharakter besaßen. Nach diesem Befund könnte man an eine Abhängigkeit der Salzbildung von den Anionen in dem Sinne denken, daß Anionen schwacher Säuren Ester, Anionen starker Säuren Salze bildeten.

D.K.	*Säuren*	*Diphenyl-anisyl-tetrazoliumreihe*	*Flavindulinreihe*	*Stilbazoniumreihe*	*Phenylpyridiniumreihe*	*Triphenyltetrazoliumreihe*
$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	Blausäure		—	—	—	—
$1{,}85 \cdot 10^{-5}$	Essigsäure		—	—		
$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	Benzoesäure	+	—	—	—	—
$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	Cyansäure		+	—		
[34])	Rhodanwasserstoffsäure	+	+	+	—	—
$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	sym-Dinitrobenzoesäure		+	+	+	+
$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	o-Nitrobenzoesäure		—	—	—	—

+ ionogen — nichtionogen

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Salzbildung ebenfalls von der entsprechenden Base abhängt, so daß das Ph der Säure, das den Übergang von der ionogenen in die nichtionogene Verbindung bestimmt, für jede Reihe verschieden sein dürfte.

Daß die starke o-Nitrobenzoesäure nicht ionogene Verbindungen (wie sie zu erwarten gewesen wären) hier allgemein lieferte, klärte sich am Beispiel der Flavindulinverbindung auf, welche ätherlöslich ist, aber Lauge verbrauchte. Danach nehmen wir hier eine Molekülverbindung der Pseudobase mit o-Nitrobenzoesäure an, die durch Komplexbindung des Carbinols mit der NO_2-Gruppe der Säure entstanden wäre[35]).

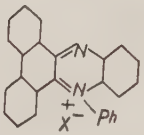
Durch diese Ergebnisse ist die Verallgemeinerung des bei Diphenyljodoniumbenzoat beobachteten thermischen Zerfalls auf verhältnismäßig wenige Salze eingeschränkt worden.

---

[34]) Zahlenwert konnte in der Literatur nicht gefunden werden; die Rhodanwasserstoffsäure (Thiocyansäure) ist sicher stärker als die Cyansäure.

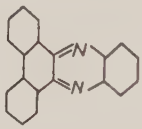
[35]) Vgl. über diese Typen PFEIFFER, Org. Molekülverbindungen (Verlag: F. Enke, Stuttgart, 1927) und über Mononitroverbindungen als Komplexpartner besonders A. MÜLLER, Diss., Würzburg 1924.

Ein solcher könnte z. B. bei den Flavindulinsalzen (d)



(d)

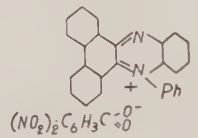
entsprechend zum Phenanthro-phenazin (k) und Ph-X (p)



(k)

führen und sollte damit — bei weiterer Durchführbarkeit — zu einer Entarylierung am Stickstoff des Ursprungsmoleküls (z. B. d) und damit zu einer Arylierung des Säurerestes X (z. B. p) führen, die uns in verschiedener Richtung interessiert hätte.

Es zeigte sich jedoch, daß wir nur beim Flavindulinchlorid ein Spaltstück identifizieren konnten, das in das obige Zersetzungsschema paßt[36]). Nur hier konnte eindeutig Phenanthro-phenazin (k) nachgewiesen werden. Die beim Versuch auffallenderweise beobachtete freie Salzsäure zeigte schon weitergehende Zersetzung an und hat ihr Gegenstück in der sym-Dinitrobenzoesäure bzw. Benzoesäure, die beim thermischen Zerfall von Flavindulin-sym-dinitrobenzoat (d)

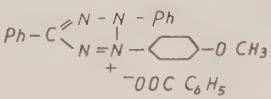


(d)

und Diphenyl-phenetyl-sulfoniumbenzoat (i)

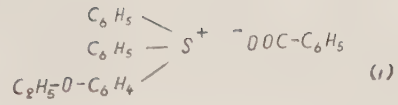
---

[36]) Die beim Erhitzen von Anisyl-diphenyltetrazoliumbenzoat (f)



(f)

in Spuren erhaltene Substanz vom Schmelzpunkt 78° ist vielleicht als p-Anisylbenzoat aufzufassen. — Phenylbenzoat wurde in ganz kleiner Menge aus Flavindulinbenzoesäureester erhalten.



(l)

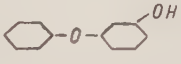
als einzige definierte Spaltstücke gefaßt wurden.

Eine Erhitzung unter den von uns allgemein gewählten Bedingungen ließ das sym-dinitrobenzoesaure Salz der Phenylpyridiniumreihe unverändert, während der isomere Dinitrobenzoesäure-phenyl-pyridin-ester in komplizierterer, nicht weiter untersuchter Weise zerfiel.

Mit dem so glatt zersetzbaren Diphenyljodoniumbenzoat hofften wir, eine Phenylierung z. B. des Resorzins durchführen zu können.

> Es waren zwar auch mit Flavindulinacetat und -benzoat Erhitzungsversuche mit Phenol oder Resorzin gemacht worden, die aber zu keinem eindeutigen Ergebnis führten, was vielleicht durch den[37]) nichtionogenen Bau dieser Verbindungen erklärt werden kann. Auch mittels Flavindulinchlorid oder Phenylpyridinium-sym-dinitrobenzoat (Salz) konnten wir keinen Äther des Resorzins bezw. Phenols erhalten.

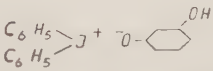
Nach der Zersetzung von Diphenyljodoniumbenzoat in einer Resorzinschmelze konnten wir Jodbenzol und Benzoesäure (in der entsprechenden Menge) nachweisen. Außerdem wurde ein in Alkalien und in Äther lösliches Produkt isoliert, in dem wir den Resorzin-mono-phenyläther (m) vermuteten.



(m)

Da wir an der Vergleichssubstanz nach G. Lock[38]) keine eindeutige Identifizierungsreaktion auffanden, konnte ein exakter Beweis nicht geführt werden.

Die Entstehung des Äthers konnte als eine Möglichkeit über das Resorzinat (-salz) (n)

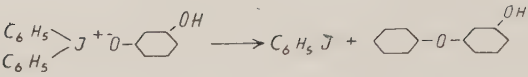


(n)

verlaufen, das aus dem Benzoat durch doppelte Umsetzung (Ionenreaktion) entstanden wäre und diesem entsprechend in Jodbenzol und Resorzin-monophenyläther:

---

[37]) Erst später im Verlaufe unserer Untersuchung festgestellten.
[38]) M. 55, 181.



zerfiele[39]).

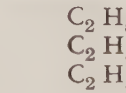
Andererseits wäre die Bildung des Äthers über Radikale denkbar, indem etwa Diphenyljodoniumbenzoat Phenyl- oder Benzoyloxyl-radikale[40]) abspaltete, die sich zu Phenylbenzoat vereinigen, oder in unserem Fall mit Resorzin reagieren könnten. Zum Nachweis einer solchen Möglichkeit benutzten wir die Tatsache, daß Inden sich durch Einwirkung von Radikalen polymerisiert[41]). Nach der Zersetzung von Diphenyljodoniumbenzoat in Inden fanden wir tatsächlich ein Polymerisat, wodurch das Auftreten von Radikalen bewiesen war.

Welches Radikal, ob Phenyl oder Benzoyloxyl, Inden hier polymerisiert hat, versuchten wir so festzustellen, daß wir in Indensuspension den Zerfall eines im Kation nitrierten Diphenyljodoniumbenzoates verfolgten, wobei ein N-haltiges Indenpolymerisat auftrat, was also durch ein Arylradikal veranlaßt war.

Ein entsprechend angeordneter Versuch, etwa mit einem Diphenyljodonium-nitrobenzoat unterblieb, nachdem eine Mitwirkung von Azyloxylen unwahrscheinlich geworden war durch den Befund, daß der Zerfall des Diphenyljodoniumbenzoates in Pinakon die Dehydrierungsspaltung von diesem n i c h t bewirkt, wie das bei Auftreten der Azyloxyle zu erwarten gewesen wäre (Diss. GÄTH und STADELMANN).

Für den thermischen Zerfall der hierhergehörigen Verbindungen erhofften wir vielleicht ein allgemein interessierendes Ergebnis zu der besonderen Frage, ob bei der Zersetzung eines rhodanwasserstoffsauren Salzes im Übergang von der polaren Verbindung ein nichtpolares Rhodanid oder das isomere Senföl entsteht. Da bei unseren wenigen Beispielen eine Gesamtregel noch nicht zu erkennen ist, führen wir die erhaltenen Ergebnisse hier nur noch fortlaufend an.

Bei den Zersetzungsversuchen von Triäthyloxoniumrhodanid[42])



---

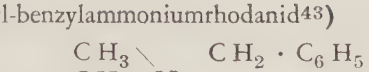
[39]) Zu der ähnlichen Rolle der Diazonium-(nitro-)phenolate als Zwischenphase der Bildung von Diazo-phenyläthern und Oxy-azoverbindungen vgl. DIMROTH u. a. B. 41, 4012 und B. 50, 1534.

[40]) Über diese vgl. STADELMANN, Diss., Würzburg 1935, und GÄTH, Diss., Würzburg 1937.

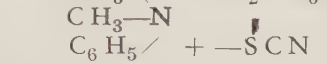
[41]) Diss. GÄTH und WICK, Würzburg 1937.

[42]) Das aus dem Triäthyloxoniumborfluid als solches nicht erhalten werden konnte, da es sich sofort zersetzte.

Dimethyl-phenyl-benzylammoniumrhodanid[43])



und Diphenyljodoniumrhodanid



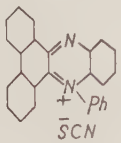
erhielten wir die unpolaren Rhodanide d. h. Äthyl-, Benzyl- und Phenylrhodanid.

Beim Triäthyloxoniumrhodanid wurde Äthylrhodanid abgespalten, das im Bereich von 142°—146° ganz überdestillierte (Äthylrhodanid Sdp.: 145°). Etwa entstandenes Äthylsenföl hätte uns durch seinen bei 132° liegenden Siedepunkt bei der Destillation auffallen müssen.

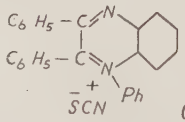
Dimethyl-phenyl-benzylammoniumrhodanid spaltete sich in Dimethylanilin und Benzylrhodanid, das aus dem Versuch ohne Umkristallisieren rein erhalten wurde. Es schmolz bei 40° (41°). Wäre Benzylsenföl (flüssig) mitentstanden, so hätten wir nicht ohne jede Reinigung den Schmelzpunkt des Benzylrhodanides erhalten können.

Diphenyljodoniumrhodanid zerfiel in Jodbenzol und Phenylrhodanid. Etwa entstandenes Phenylsenföl versuchten wir mit Anilin in den Diphenylthioharnstoff überzuführen, den wir durch eine Wasserdampfdestillation vom Phenylrhodanid hätten trennen können. Aber es konnte kein Diphenylthioharnstoff gefunden werden, also war auch kein Phenylsenföl bei der Zersetzung entstanden.

Die beiden Salze Flavindulin- (d) und Stilbazoniumrhodanid (b)



(a)



(b)

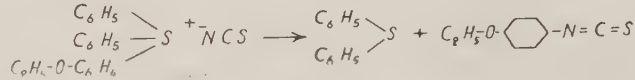
konnten bei 200—220° Grad nicht zersetzt werden. Beide wurden nach dem Erhitzen noch nachgewiesen.

Flavindulinrhodanid zerfiel bei 280°, aber die Zersetzung schien dann komplizierter zu verlaufen, da wir beim Ansäuern der erkalteten Schmelze mit verdünnter Salzsäure eine Schwefelwasserstoffentwicklung erhielten.

Die Verbindungen Diphenyl-phenetyl-sulfoniumrhodanid, Triphenyltetrazoliumrhodanid (Ester) und Anisyl-diphenyltetrazoliumrhodanid schienen unter Abspaltung der Senföle zu zerfallen, die sich sofort weiterzersetzten:

[43]) B. 10, 2078.

Beim Diphenyl-phenetyl-sulfoniumrhodanid konnte von den beiden zu erwartenden Spaltstücken

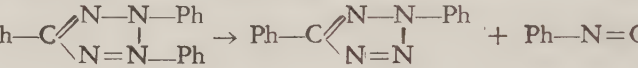


nur das Diphenylsulfid nach dem Zerfall isoliert werden. Es wurde durch Überführung in das Diphenylsulfon identifiziert. Bei der Zersetzung blieb ein fester Rückstand, der Stickstoff und Schwefel enthielt. Ob dieser Rückstand aus Phenetylsenföl oder Phenetylrhodanid entstanden war, wurde durch folgende zwei Versuche entschieden:

a) Nach dem Erhitzen von Phenetylrhodanid mit Diphenylsulfid konnten beide quantitativ im Vakuum wieder destilliert werden. Es blieb bei der Destillation kein Rückstand.

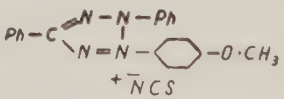
b) Erhitzten wir dagegen Diphenylsulfid mit Phenetylsenföl, so blieb bei der anschließenden Vakuumdestillation ein Rückstand, der stickstoff- und schwefelhaltig war, wie wir ihn auch im Sulfoniumrhodanidversuch erhielten. Daher nehmen wir an, daß die Zersetzung über das Phenetylsenföl verlief.

Bei einer Zersetzung von Triphenyltetrazoliumrhodanid[44]) nach



war von vornherein möglich, daß das entstehende Diphenyltetrazol (o) die nötige Temperatur nicht unverändert übersteht. Versuche zeigten, daß Diphenyltetrazol[45]) sich bei ca. 155° unter Abspaltung von einem Mol Stickstoff zersetzte. Daher wurde auch bei der Zersetzung von Triphenyltetrazoliumrhodanid ein Mol Stickstoff entwickelt. Außerdem entstand aus dem abgespaltenen Phenylsenföl durch Entschwefelung mittels der bei der Zersetzung des Diphenyltetrazols auftretenden Molekülreste Benzonitril (allerdings in sehr geringen Mengen). Die Entschwefelung wurde von uns durch einen Erhitzungsversuch von Diphenyltetrazol und Phenylsenföl bewiesen, bei dem wir ebenfalls das Nitril in geringer Menge erhalten konnten. Das Zersetzungsprodukt, das aus Diphenyltetrazol durch Stickstoffabspaltung entstand, konnte nicht identifiziert werden, da der entstehende Rest sich hoch zu polymerisieren schien.

Der Zersetzungsversuch des Anisyl-diphenyltetrazoliumrhodanides



[44]) Es liegt allerdings (s. S. 30) kein Salz vor.
[45]) B. 40, 2402.

verlief ganz analog wie beim Triphenyltetrazoliumrhodanid. Auch hier wurde von einem Mol Anisyl-diphenyltetrazoliumrhodanid ein Mol Stickstoff entwickelt, wonach wir wieder auf ein primär entstandenes Tetrazol schlossen. Wir erhielten hier ebenfalls ein nach Nitril riechendes Öl, das sehr wahrscheinlich aus dem Senföl entstand. So kamen wir zu demselben Ergebnis, daß Anisyl-diphenyltetrazoliumrhodanid sich zuerst in das Tetrazol (Diphenyltetrazol oder Anisyl-phenyltetrazol) und Senföl (Anisylsenföl oder Phenylsenföl) spaltete, die sich dann weiter zersetzten.

Fassen wir von all diesen experimentellen Beobachtungen zusammen, was im Hinblick auf die eingangs gestellte Frage interessieren kann, so ergibt sich zunächst, daß in unseren zusammengehörigen Reihen die Bildung ionogener Salze oder nichtionogener Moleküle bei Zusammentritt der ursprünglichen Ionen ganz ausgeprägt von der Stärke der entsprechenden Säure und Base abhängt und zwar in dem Sinne, daß höherer Dissoziationsgrad b e i d e r den ionogenen Bau begünstigt[46]).

In den von uns untersuchten Beispielen erwies sich der thermische Zerfall auffallenderweise nicht erkennbar abhängig vom ionogenen oder nichtionogenen Bau der Moleküle sehr zum Unterschied von den einleitend zitierten Angaben der Literatur, unter denen wir allerdings zwei gegensätzliche Gruppen finden: Bei den heterozyklischen Stickstoffbasen ist der ionogene Typ überwiegend reaktionsfähig (für Kernsubstitution und -hydrierung), bei den Diazoverbindungen gerade umgekehrt der nichtionogene (für thermischen Zerfall, aber auch z. B. für die Kupplung, die auch nach CONANT und PETERSEN [Am. 52, 1220 = C 30 II 380] wesentlich vom — nichtionogenen — Syndiazohydrat bestimmt wird).

Die Arbeiten von SKRAUP mit MICHAELIS und OP DE HIPT hatten gerade für thermischen Zerfall und thermische Isomerisierung auffällige Effekte durch ionogene Katalysatoren, ja darüber noch hinaus durch nichtionogene, aber polare Moleküle[47]), im Gegensatz zu den nichtpolaren beschrieben. Es wird danach noch wesentlich erweiterten Tatsachenmaterials bedürfen, ehe man an allgemeinere Regeln zu unserer Themastellung wird denken können.

---

[46]) Damit hängt es wohl auch zusammen, daß wir bei den Oxonium-, Sulfonium- und Jodoniumverbindungen mit ihren starken Basen ausschließlich den Typus des Salzes verwirklicht fanden.

[47]) Siehe dazu die Unterteilung nach DEBYE in der Arbeit von GRIMM (Z. f. El. 34, 430), aus der sich etwa folgende Reihe (gewissermaßen abnehmender Polarität) ergibt:

Ionogen	Nichtionogen		
Salze	Nichtmetallmoleküle		Diamantartige Stoffe Metalle
	mit Dipolmoment	ohne Dipolmoment	
polar		nichtpolar	

Versuchsteil.

21,58 g *Dimethyl-phenyl-benzyl-ammonium-rhodanid*,

dargestellt durch Fällen aus der wässerigen Dimethyl-phenyl-benzyl-ammonium-chloridlösung[1]) mit Kaliumrhodanid, wurden 3 Stunden auf 80—100° erhitzt. Die Schmelze wurde in Äther gelöst, und der Äther mit verdünnter Schwefelsäure, Kaliumbicarbonat und Wasser gewaschen. Die Ätherlösung wurde getrocknet und eingedampft. Der Rückstand kristallisierte sofort, und ohne auf Ton zu pressen, wurde der Schmelzpunkt des Benzylrhodanides 40° erhalten (8,47 g = 71,7%). Die Schwefelsäurelösung wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Es wurden in der Lösung 5,2 g = 65,3% Dimethylanilin gefunden, die bei 84 bis 86° / 20 mm überdestilliert waren. Das Dimethyl-phenyl-benzyl-ammonium-rhodanid war offenbar wasserhaltig.

Versuche der Stilbazoniumreihe.

Die Pseudobase der Stilbazoniumreihe wurde nach KEHRMANN und MESSINGER[2]) dargestellt, wobei wir das N-Phenyl-phenylendiamin nach KEHRMANN und HAVAS[3]) erhielten. Stilbazoniumchlorid wurde aus der Pseudobase durch Lösen in verdünnter Salzsäure erhalten. Die Chloridlösung wurde eingedampft.

Durch Zusammengießen von Stilbazoniumchlorid- und den entsprechenden Alkalisalzlösungen wurden die in der Tabelle stehenden Verbindungen gefällt. Die Ätherlöslichkeit wurde durch Ausschütteln der Niederschläge aus den wässerigen Suspensionen bestimmt.

Tabelle.

Fällungsmittel	*in Wasser*	*in Äther*	*Verhalten gegen Lauge und verdünnte Schwefelsäure*	*Charakter der erhaltenen Verbindung*
Cyanid	unlöslich	löslich		nicht ionogen
Acetat	unlöslich	löslich Fluorescenz	Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure geht der Farbstoff in die Säure	Ester

[1]) B. 10, 2078.
[2]) B. 24, 1240.
[3]) B. 46, 341.

Fällungsmittel	*in Wasser*	*in Äther*	*Verhalten gegen Lauge und verdünnte Schwefelsäure*	*Charakter der erhaltenen Verbindung*
Benzoat	unlöslich	löslich Fluorescenz	Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure geht der Farbstoff aus der Ätherlösung in die Säure. Im Äther: Benzoesäure (120°).	Ester
Cyanat	unlöslich	löslich		nicht ionogen
Rhodanid	unlöslich	unlöslich	Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure wird es langsam aufgeteilt. Farbstoff in der Säure. Es verbraucht Lauge sehr langsam	Salz
sym-Dinitrobenzoat	unlöslich		Verbraucht Lauge	Salz
o-Nitrobenzoat	unlöslich (schmierig)	löslich	Beim Schütteln der Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure geht der Farbstoff in die Säure. Im Äther: o-Nitrobenzoesäure (132°)	nicht ionogen Molekülverbindung

Acetylstilbazol

sollte — eventuell als Stilbazoniumsalz — noch durch Schütteln von Stilbazoniumchloridlösung mit Silberacetat dargestellt werden. Nach Absaugen des Niederschlages entzieht ihm jedoch Äther eine hellgelbe Substanz vom Schmelzpunkt 130°, die in organischem Lösungsmittel fluorescierte und konzentrierte Schwefelsäure tiefrot färbte. Damit stimmte sie mit dem von KEHRMANN und WOULFSON[4]) dargestellten Essigsäureester des Carbinols überein, der ebenfalls fluorescierte und die Halochromie (Rotfärbung von konzentrierter Schwefelsäure) zeigte und dessen Schmelzpunkt (angegeben wird, nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol) bei 135° lag.

Benzoylstilbazol

wurde noch durch Schütteln (1 Stunde) von Stilbazoniumchloridlösung mit Silberbenzoat dargestellt. Der hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit Äther durchgeschüttelt. Die gelbe Ätherlösung wurde vom Silberchlorid abfiltriert. Sie fluorescierte. Durch die Ätherlöslichkeit und Fluorescenz war die erhaltene Verbindung als Ester des Carbinols gekennzeichnet.

[4]) B. 32, 1042.

läßt sich durch bloßes Übergießen mit Lauge und kurzes Schütteln nicht zersetzen; wurde es jedoch mit Natronlauge und Äther übergossen und über Nacht (ca. 14 Stunden) auf der Schüttelmaschine geschüttelt, so konnte in der Lauge Rhodanid nachgewiesen werden; die Ätherlösung fluorescierte. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein gelber Rückstand, der bei 168° schmolz. Durch Umkristallisieren aus Alkohol sank der Schmelzpunkt auf 129°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab der Rückstand eine rote Lösung, die auf Zusatz von Wasser gelb wurde. Wir hatten das Carbinol der Reihe erhalten. Den von der Literaturangabe (134°) abweichend hohen Schmelzpunkt von 158° fanden wir auch bei der Pseudobase, die durch Schütteln von Stilbazonium-sym-dinitrobenzoat mit Lauge und Äther erhalten wurde. Durch Umkristallisieren aus Alkohol sank der Schmelzpunkt auf 134°; dieser war offenbar auf Kristallalkohol zurückzuführen. Stilbazoniumrhodanid wird bei 200 bis 210° teerig.

1,71 g Stilbazoniumrhodanid wurde auf ca. 200° 2—3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten der Schmelze wurde eine Wasserdampfdestillation gemacht. Es destillierte mit dem Wasserdampf nichts über, woraus hervorging, daß weder Phenylrhodanid noch Phenylsenföl abgespalten worden war. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit Natronlauge und Äther geschüttelt. In der Lauge wurden Rhodanidionen mit Eisenchlorid nachgewiesen. Die Ätherlösung wurde eingedampft. Es blieb ein Rückstand von 1,02 g, der aus Alkohol umkristallisiert wurde. Er schmolz bei 132° und wurde so als Stilbazol erkannt. Wir hatten Stilbazoniumrhodanid nicht zersetzen können.

Stilbazonium-sym-dinitrobenzoat

fängt bei 154° an zu schmelzen und ist bei 184° durchgeschmolzen.

Zur Titration wurde es mit Alkohol benetzt, mit Wasser aufgeschlemmt.

Äquiv-gew.: gef. 507, 502. ber. 547

0,549 g Sbst.: 10,8 ccm n/10 NaOH[5]) 0,633 g Sbst.: 12,56 ccm n/10 NaOH.

Zersetzungsversuche.

a) 1,2 g Stilbazonium-sym-dinitrobenzoat wurden im Reagenzglas eine Stunde auf 160° erhitzt. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in Wasser aufgekocht und verbrauchte dann etwa 10 ccm n/10 Lauge d. h. Umsatz ca. 50%. Nach dem Titrieren war ein ungelöster gelber Rückstand geblieben, der abfiltriert wurde. Mittels Äther konnte die bei der Titration entstandene Pseudobase aus dem Niederschlag herausgelöst werden, die aus Alkohol umkristallisiert durch ihren Schmelzpunkt 135°

[5]) Titriert gegen Thymolphthalein wie auch in den folgenden Titrationen.

gekennzeichnet war. Die in Äther unlösliche Substanz in heißem Alkohol aufgenommen, schied bei starkem Einengen sehr wenig einer braunen Substanz aus, die über 200° schmolz und mit konzentrierter Schwefelsäure keine Rotfärbung gab, wonach diese Substanz weder Diphenylchinoxalin[6]) noch ein Ester des Stilbazols sein konnte. Auch der Phenylester der sym-Dinitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 145° lag nicht vor.

b) 3,3 g Stilbazonium-sym-dinitrobenzoat wurden etwa 24 Stunden auf 120° erhitzt. Aus der erkalteten Schmelze wurde durch Auskochen mit Alkohol und Tierkohle eine fast farblose Substanz vom Schmelzpunkt 221°, unlöslich in Wasser, erhalten. 0,34 g von dieser Substanz aus 20 ccm Alkohol umkristallisiert schmolzen bei 229°. Die Alkohollösung fluorescierte. Die Substanz löste sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure, beim Verdünnen mit Wasser blieb die Lösung klar. Die Substanz löste sich in verdünnter Salzsäure erst in der Hitze und fluorescierte dann nicht mehr. Sie verbrauchte keine Lauge. Nach dem Schmelzpunkt konnte weder sym-Dinitrobenzoesäure-phenylester (145°) noch Diphenylchinoxalin (125°) vorliegen. Die Fluorescenzerscheinung deutete eher darauf, daß eine Verbindung aus der Reihe der Pseudobase vorliegen könnte, vielleicht sym-Dinitrobenzoylstilbazol, die Analysenwerte stimmen aber wenig dazu.

C: gef.: 65,35%; ber.: 69,5%; H: gef.: 4,25%; ber.: 3,86%;
N: gef.: 8,84%; ber.: 9,83%;
0,0313 g Sbst.: 0,0750 g CO_2; 0,0118 g H_2O; 0,0439 g Sbst.:
3,3 ccm N (15,5° / 752 mm).

Versuche der Flavindulinreihe.

Flavindulinchlorid[7]) entsteht beim Erhitzen von Phenanthrenchinon und N-Phenyl-phenylendiamin in verdünnter Salzsäure.

Die Versuche der Flavindulinreihe wurden vollständig entsprechend denen der Stilbazoniumreihe gemacht.

Tabelle.

Fällungsmittel	*in Wasser*	*in Äther*	*Verhalten gegen Lauge und verdünnte Schwefelsäure*	*Charakter der erhaltenen Verbindung*
Cyanid	unlöslich	löslich		nicht ionogen
Acetat	löslich			
Benzoat	unlöslich (schmierig)	löslich Fluorescenz	Beim Schütteln der Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure ging der Farbstoff in die Säure. Im Äther: Benzoesäure (120°)	Ester

[6]) I. pr. [2] 57, 546; B. 27, 2181.

[7]) Frdl. 4, 399. — Flavindulinchlorid wurde freundlicherweise von der I. G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle danken.

Fällungsmittel	*in Wasser*	*in Äther*	*Verhalten gegen Lauge und verdünnte Schwefelsäure*	*Charakter der erhaltenen Verbindung*
Cyanat	unlöslich	unlöslich	verbrauchte Lauge	Salz
Rhodanid	unlöslich	unlöslich	verbrauchte Lauge. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure wurde der Niederschlag aufgeteilt. In der Säure wurden Rhodanidionen nachgewiesen	Salz
sym-Dinitrobenzoat	unlöslich	unlöslich	verbrauchte Lauge	Salz
o-Nitrobenzoat	unlöslich (schmierig)	löslich Fluorescenz	verbrauchte Lauge. Beim Schütteln der Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure ging der Farbstoff in die Säure. Im Äther: o-Nitrobenzoesäure (130°) (verunreinigt)	nicht ionogen Molekülverbindung

Die Molekülverbindung der Flavindulinpseudobase mit o-Nitrobenzoesäure wurde wie oben beschrieben gefällt. Beim Lösen in Äther hinterblieb zum Teil ein schmieriger, unlöslicher Rückstand, der bei Gegenwart von Äther Lauge verbrauchte und durch verdünnte Salzsäure und etwas Äther aufgeteilt wurde, wobei die verdünnte Salzsäure durch die Entstehung des Farbsalzes intensiv gefärbt wurde. (Also wohl ein wirkliches Salz?)

Zersetzungsversuche.

3 g Flavindulinchlorid

wurde im kleinen Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr 1 Stunde im Phosphorsäurebad erhitzt. Bei 150° trat Salzsäureentwicklung auf. Bei 240° zersetzte sich die Substanz am Rande und schmolz. Bei 260° war sie zu einem dunklen Sirup zusammengeschmolzen, der beim Herausnehmen am Glasstab sofort erstarrte. Aus der Schmelze sublimierten gelbe Nadeln, nach Schmelzpunkt 220° und Löslichkeitsverhältnissen (in Alkohol und Eisessig erst beim Erhitzen, in Benzol kalt löslich) als Phenanthrophenazin[8]) erkannt. Der Schmelzpunkt der dunklen Schmelze lag auch bei etwa 220°. Da sich das unveränderte Salz in Wasser mit dunkelorangeroter Farbe löst, was die Schmelze nicht mehr tat, hatte sich Flavindulinchlorid vollkommen zersetzt.

Bei schnellem Erhitzen von Flavindulinchlorid zeigte sich bei 220° am Rande Braunfärbung. Bei 280° destillierte an den Wänden ein Öl

[8]) A. 237, 340.

hoch. Bei 300° war alles geschmolzen. Es sublimierten orange gefärbte Nadeln (durch die beim Versuch entweichende Salzsäure orange gefärbt), die beim Stehen an der Luft gelb wurden. Schmelzpunkt und Löslichkeiten ergaben wieder Phenanthrophenazin.

Flavindulinchlorid bei Gegenwart von Resorzin.

2 g Flavindulinchlorid wurden mit 6 g Resorzin gemischt und unter Rühren auf 260° erhitzt. Salzsäure entwich. Der Versuch lief 2 Stunden. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen. Es blieb ein brauner Rückstand von 2,4 g ungelöst, der kein unzersetztes Farbsalz war, da er sich nicht in Wasser löste. Die Ätherlösung wurde mehrere Male mit Wasser, dann mit Natronlauge durchgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Es blieb ein gelbbrauner Rückstand von 0,45 g, der sich nach den Löslichkeiten und dem Schmelzpunkt als recht unreines Phenanthrophenazin erwies. Aus dem alkalilöslichen Teil ließ sich — nach mehrfachem Auswaschen mit Wasser zur Entfernung des Resorzins — 1,38 g eines Rückstandes isolieren, der zwischen 140° bis 150° schmolz (langsames Erweichen unter Dunkelfärbung) und danach nicht der Phenyläther des Resorzins vom Schmelzpunkt 42° sein konnte.

Flavindulinbenzoat (Ester) bei Gegenwart von Resorzin.

3 g Flavindulinchlorid wurden in Wasser gelöst, mit Ammoniak die Flavindulinbase gefällt, der Niederschlag abfiltriert und in 50%iger Essigsäure gelöst. Diese Lösung wurde mit 1,5 g Benzoesäure versetzt und im Vakuum eingedampft. Der schmierige Rückstand wurde mit 9 g Resorzin auf 250° unter Rühren erhitzt (1 Stunde). Die Aufarbeitung der Schmelze wie beim letzten Versuch ergab im neutralen ätherlöslichen Teil 1,7 g eines ab 107° schmelzenden Materials, dem konzentrierte Schwefelsäure unter Rotfärbung einen kleinen Teil entzog, der durch Verdünnen in Flocken vom Schmelzpunkt 220° ausfiel, also wohl Phenanthrophenazin war. Im alkalilöslichen Teil fand sich — in kleinen Mengen — der oben erwähnte Stoff vom Schmelzpunkt ca. 150°, also kein Phenyläther des Resorzins.

Flavindulinbenzoat (Ester) in Gegenwart von Phenol.

10 g Flavindulinchlorid wurden in Wasser gelöst, die Farbbase mit Ammoniak gefällt und abgesaugt. Dann wurde die Base in Eisessig gelöst und mit 10 g Benzoesäure versetzt. Im Vakuum wurde der Eisessig fast ganz abdestilliert. Zu dem Rückstand wurden 30 g Phenol gegeben und der Rest Eisessig bis zur Temperatur des siedenden Phenols vollends abdestilliert. Mit weiteren 10 g Phenol wurde die Schmelze 3 Stunden am Rückflußkühler bei ca. 200° erhitzt, dann in Benzol gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt (keine nennenswerte Menge Farbstoff darin), mit Bicarbonat, dann Lauge der Lösung die Benzoesäure in praktisch quantitativer Menge entzogen. Aus dem Rückstand der Benzollösung trieb Wasserdampf weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 61° über, die

mit Phenylbenzoat vom Schmelzpunkt 65° den Mischschmelzpunkt 62° ergaben. Da aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation im Vakuum bei 220° / 14 mm nichts überging, hatten wir bei diesem Versuch keinen Äther des Phenols (Sdp. 259° / 760 mm) erhalten. Ein ähnlich angesetzter Versuch mit

Flavindulinacetat (Ester) in Gegenwart von Phenol

ergab 2 Stunden auf 200° erhitzt im wesentlichen nur unverändertes Material; besonders war auch hier kein Äther des Phenols erhalten worden.

Flavindulin-sym-dinitrobenzoat (Salz) in p- Nitrotoluol.

7 g Flavindulin-sym-dinitrobenzoat wurden mit 35 g p-Nitrotoluol gemischt und in einem Kölbchen mit aufgesetztem Kühler unter fortgesetztem Rühren auf 220° erhitzt (8 Stunden). Mittels einer Wasserdampfdestillation wurde das p-Nitrotoluol aus der Schmelze entfernt, dem sauren, wässerigen Rückstand war als definiertes Produkt mittels Äther nur etwas sym-Dinitrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 202° (statt 203°) zu entziehen.

Flavindulinrhodanid

ist frisch gefällt sehr wasserhaltig, sodaß wir folgendermaßen verfuhren:

9,48 g Flavindulinrhodanid wurden mit Toluol am absteigenden Kühler gekocht. Mit dem Toluol destillierten 5 ccm Wasser über. Der toluolunlösliche Rückstand war unlöslich in Äther und verbrauchte noch Lauge beim Überschichten von etwas Äther. Wir hatten also nach diesem Erhitzen noch ein Salz zurückerhalten.

Das so getrocknete Flavindulinrhodanid wurde ca. 3 Stunden bis auf 200° erhitzt. Der Rückstand war in Äther und Wasser unlöslich. Er verbrauchte Lauge beim Überschichten mit Äther. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbte er sich tiefrot und auf Zusatz von Wasser erhielt man eine klare Lösung. Er löste sich in der Hitze ziemlich schwer in Alkohol. Aus diesem Versuch wurde Flavindulinrhodanid zurückerhalten.

Auch als mit Toluol getrocknetes Flavindulinrhodanid 1½ Stunden auf 296° Badtemperatur erhalten wurde, fand sich in der Schmelze noch unverändertes Rhodanid; allerdings entwickelte sich beim Übergießen der Substanz mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff, was eine kompliziertere Zersetzung des Rhodanides anzeigte.

Versuche der Phenylpyridiniumreihe.

Phenylpyridiniumchlorid wurde nach ZINCKE[9]) dargestellt und über das Eisenchloriddoppelsalz[10]) gereinigt.

Ausführung der Fällungen und ihre Prüfungen wie in der Stilbazoniumreihe.

---

[9]) A. 333, 296, 329.
[10]) J. pr. 69, 116.

Tabelle.

Fällungsmittel	*in Wasser*	*in Äther*	*Verhalten gegen Lauge*	*Charakter der erhaltenen Verbindung*
Cyanid	Trübunng	Trübung löst sich		nicht ionogen
Acetat	löslich			
Benzoat	Trübung	Trübunng löst sich		Ester
Cyanat	löslich			
Rhodanid	Trübung	Trübung löst sich		nicht ionogen
sym-Dinibenzoat	unlöslich	unlöslich	verbraucht Lauge	Salz
o-Nitrobenzoat	Trübung	Trübung löst sich		nicht ionogen Molekülverbindung

Phenylpyridinium-sym-dinitrobenzoat (Salz)

schmolz bei 128°. Es konnte mit Wasser verrührt titriert werden:

Äquiv.-gew.: gef.: 341; ber.: 367; 0,1155 g Sbst.: 3,38 ccm n/10 NaOH.

0,5 g des Salzes, aus 10 ccm Alkohol umkristallisiert, schmolzen bei 145°.

Nach dem Einengen der Mutterlauge, die bei der Fällung des Phenylpyridinium-sym-dinitrobenzoates (Salz) erhalten wurde, kristallisierte eine Substanz vom Schmelzpunkt 91° aus. Sie verbrauchte keine Lauge und konnte aus Alkohol, in dem sie reichlich löslich ist, nicht umkristallisiert werden. Diese Verbindung war nicht ionogen gebaut (Ester).

Bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure ergaben sowohl Salz wie Ester dieselben Spaltstücke. Die Versuche wurden vollkommen gleich durchgeführt:

0,5 g Substanz wurden in heißem Wasser gelöst, daraus wurde mit verdünnter Salzsäure die sym-Dinitrobenzoesäure gefällt. Durch Sättigen der Lösung mit Quecksilberchlorid wurde das Phenylpyridiniumchlorid als Quecksilberchlorid-Doppelsalz[11]) gefällt.

0,5 g Salz: gef.: 0,24 g sym-Dinitrobenzoesäure F.: 196°;
ber.: 0,288 g F.: 203° —
gef.: 0,82 g Quecksilberchlorid-Doppelsalz F.: 142°.

0,5 g Ester: gef.: 0,20 g sym-Dinitrobenzoesäure F.: 203°;
ber.: 0,288 g F.: 203° —
gef.: 0,97 g Quecksilberchlorid-Doppelsalz F.: 146°.

Eine Vergleichssubstanz des Quecksilberchlorid-Doppelsalzes wurde durch Fällen mit gesättigter Quecksilberchloridlösung aus einer Phenylpyridiniumchloridlösung von 0,1 g in 10 ccm Wasser erhalten. Es kristalsisierte 0,14 g Doppelsalz aus, das bei 145° schmolz.

[11]) A. 333, 333.

Erhitzungsversuche dieser beiden isomeren Substanzen.

a) 1 g des Salzes wurde im Destillierkölbchen, dem eine kleine Vorlage mit verdünnter Salzsäure und Methylorange angeschaltet war, etwa 3 Stunden auf 160° erhitzt. Es war keine Spaltung in Pyridin und Phenylester beobachtet worden. Nach Lösen der Schmelze in heißem Alkohol und Entfärben der Lösung mit Tierkohle kristallisierten 0,29 g des Salzes wieder aus, das bei 145° schmolz.

Eine Titration dieses Salzes ergab:

Äquiv.-gew.: gef.: 341; ber.: 367; 0,1155 g Sbst.: 3,38 ccm n/10 NaOH.

b) Ein ganz analoger Versuch mit dem Ester führte zu einer komplizierteren Zersetzung, die nicht weiter untersucht wurde.

Phenylpyridinium-sym-dinitrobenzoat (Salz) in Gegenwart von Phenol.

4,2 g Phenylpyridinium-sym-dinitrobenzoat (Salz) wurden in einer Schmelze von 17 g Phenol 4 Stunden auf ca. 140° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit Äther ausgeschüttelt. Es blieb ein Rückstand von 2,7 g (Salz). Beim weiteren Zufügen von Äther zu der Ätherlösung fielen helle Kristalle (0,5 g) aus, die aus Alkohol umkristallisiert bei 145° schmolzen, also weiteres unverändertes Salz waren.

Versuche mit Diphenyltetrazol.

Diphenyltetrazol[12]) wurde aus Diazobenzolimid[13]) und Benzalphenylhydrazon dargestellt.

0,5 g Diphenyltetrazol konnten aus 11,5 ccm Methylalkohol umkristallisiert werden. Es schmolz bei 101° und begann sich bei 155° zu zersetzen.

Zersetzungsversuche.

a) 1,14 g Diphenyltetrazol wurde im Kohlendioxydstrom bis auf 170° erhitzt. Der regelmäßig entweichende Stickstoff wurde über Kalilauge aufgefangen. Der Rückstand war eine zähe Masse, die in organischen Lösungsmitteln zerfloß.

1,14 g Sbst.: gef.: 111,1 ccm Stickstoff; ber.: 115 ccm für 1 Mol Stickstoff aus 1 Mol Diphenyltetrazol.

b) Beim Erhitzen von 0,31 g Diphenyltetrazol in 2,91 g Chinolin auf 190—200° erhielten wir ebenfalls eine ganz regelmäßige Stickstoffentwicklung. Der Versuch dauerte 1 Stunde.

0,31 g Sbst.: gef.: 39,6 ccm Stickstoff; ber.: 31,3 ccm.

Durch die etwas höhere Temperatur schien sich Diphenyltetrazol schon weiter zersetzt zu haben.

---

[12]) B. 40, 2402.

[13]) Henle 1927, S. 129; A. 190, 92.

Ganz analog verlief die Zersetzung in Dimethylanilin. Der Rückstand der Versuche mit Chinolin und Dimethylanilin wurde in Äther gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure, Kaliumbicarbonat, Wasser ausgeschüttelt, die Ätherlösung getrocknet und eingedampft. Es blieb in beiden Versuchen eine schmierige Substanz zurück, die in organischen Lösungsmitteln zerfloß, wie im Versuch a) und nicht weiter untersucht wurde.

c) Diphenyltetrazol konnte unzersetzt weder im Vakuum (Temperatur bis 180°/14 mm) noch im Hochvakuum (Temperatur bis 174°/1 mm) destilliert werden.

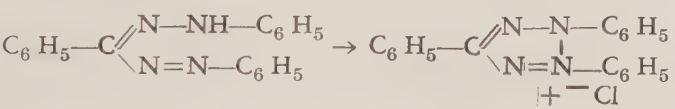
d) 0,45 g Diphenyltetrazol wurde in Gegenwart von 0,6 g Phenylsenföl wie in a) zersetzt.

0,45 g Sbst.: gef.: 41 ccm Stickstoff; ber.: 45,4 ccm.

Der Rückstand wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgeäthert, der Ätherrückstand zur Trennung von überschüssigem Phenylsenföl mit Anilin versetzt, kurz erwärmt. Vom entstandenen Diphenylthioharnstoff trieb nach üblicher Aufarbeitung Wasserdampf sehr wenig Öl über, das nach Geruch als Benzonitril befunden wurde und durch Entschwefelung des Senföls mittels der bei der Zersetzung auftretenden Molekülreste entstanden sein konnte.

Versuche der Triphenyltetrazoliumreihe.

Triphenyltetrazoliumchlorid[14]) wurde durch Oxydation von Formazylbenzol dargestellt.



Formazylbenzol[15]) wurde aus Benzalphenylhydrazon und Diazoniumchlorid in alkalischer Lösung erhalten. Da wir aus dieser alkalischen Lösung durch Auskristallisieren nur wenig Substanz erhielten, wurde die Lauge (im Gegensatz zur Literaturangabe) nach zweistündigem Stehen mit Essigsäure abgestumpft, über Nacht stehen gelassen und dann der Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute war auch nach dieser Änderung schlecht (in der Literatur nicht angegeben). Bei einem Ansatz von 21 g Benzaldehyd, 21 g Phenylhydrazin und 18,6 g Anilin erhielten wir ca. 5—8 g Formazylbenzol.

Die Fällungen und ihre Prüfungen wurden wie in der Stilbazoniumreihe ausgeführt.

---

[14]) B. 27, 2928.
[15]) B. 27, 1690.

Tabelle.

Fällungsmittel	*in Wasser*	*in Äther*	*Verhalten gegen Lauge und verdünnte Schwefelsäure*	*Charakter der erhaltenen Verbindung*
Cyanid	Trübung	Trübung löst sich		nicht ionogen
Acetat	löslich			
Benzoat	unlöslich	löslich (Rückstand Schm. 107°)	Durch Schütteln des Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure teilte sich dieser auf. Aus der Lösung konnte ein schwer lösliches Jodid gefällt werden	Ester
Cyanat	löslich			
Rhodanid	unlöslich	löslich	Beim Schütteln des Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Äther konnten Rhodanidionen nachgewiesen werden	nicht ionogen
sym-Dinitrobenzoat	unlöslich	unlöslich	verbrauchte Lauge	Salz
o-Nitrobenzoat	unlöslich	löslich		nicht ionogen Molekülverbindung

Erhitzungsversuche mit Triphenyltetrazoliumrhodanid.

a) 0,36 g Triphenyltetrazoliumrhodanid wurde im Kohlendioxydstrom langsam bis auf 200° erhitzt. Der unregelmäßig entweichende Stickstoff wurde über Kalilauge aufgefangen. Als die Stickstoffentwicklung beendet war, wurde bis auf 240° erhitzt. Ein Tropfen eines gelben Öles destillierte. Als Rückstand blieb eine zähe Masse, die nicht weiter untersucht wurde.

0,36 g Sbst.: gef.: 19 ccm Stickstoff; ber.: 22,6 ccm.

Ein Mol Triphenyltetrazoliumrhodanid spaltet etwa 1 Mol Stickstoff ab.

b) Der Zersetzungsversuch konnte nicht im Vakuum vorgenommen werden (um etwa ein entsandenes Öl sofort aus der Schmelze zu entfernen), da es stark durch die Stickstoffentwicklung aufschäumte. (Vergleiche Destillationsversuche des Diphenyltetrazols.)

c) Da bei einem Zersetzungsversuch einer größeren Menge Triphenyltetrazoliumrhodanids die Gasentwicklung so heftig wurde, daß der Stopfen aus dem Kolben gerissen wurde, gaben wir im nächsten Versuch die Substanz 4,47 g nach und nach in den Kolben. Zersetzungstemperatur: 190 bis 200°. Die Stickstoffentwicklung verlief sehr unregelmäßig. Der Rückstand wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat

ausgeäthert, der Äther getrocknet und abgedampft. Als Rückstand blieb 0,02 g eines Öles, das nach Benzonitril roch und wahrscheinlich aus Phenylsenföl entstanden war. (Vergleiche Zersetzung von Diphenyltetrazol mit Phenylsenföl.)

4,47 g Sbst.: gef.: 472,3 ccm Stickstoff; ber.: 280 ccm.

Es war möglich, daß durch das langsame Zugeben der Substanz das Molekül unter Stickstoffentwicklung weiter zerbrochen war.

d) Um eine möglichst gleichmäßige Stickstoffentwicklung zu erhalten, wurde das Rhodanid in Chinolin erhitzt. Es zeigte sich hier, daß das Rhodanid wasserhaltig war. 4,45 g Substanz verloren im Vakuumexsiccator im Laufe eines Tages 0,41 g an Gewicht. Das Rhodanid wurde mehrere Tage im Exsiccator stehen gelassen.

1,05 g getrocknetes Triphenyltetrazoliumrhodanid wurden mit 3,11 g Chinolin auf 190—200° erhitzt. Die Stickstoffentwicklung war jetzt regelmäßig.

1,05 g Sbst.: gef.: 61,2 ccm Stickstoff; ber.: 65,8 ccm.

Zum Rückstand wurden noch 2,2 g Rhodanid gegeben und ebenfalls zersetzt.

2,2 g Sbst.: gef.: 133,4 ccm Stickstoff; ber.: 138 ccm.

Der Rückstand wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgeäthert, der Äther mit verdünnter Salzsäure, Kaliumbicarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Rückstand war ein gelbes Öl (0,17 g), das nach Benzonitril roch. (Vergleiche unter c).)

Versuche der p-Anisyl-diphenyltetrazoliumreihe.

p-Anisyl-diphenyltetrazoliumchlorid[16]) wurde durch Oxydation von p-Methoxyformazylbenzol erhalten.

p-Anisyl-diphenyltetrazoliumrhodanid wurde durch Zusammengeben von Anisyl-diphenyltetrazoliumchlorid- und Kaliumrhodanidlösung ölig erhalten. Es konnte durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther Kristallin erhalten werden. Es war unlöslich in Äther und verbrauchte Lauge.

p-Anisyl-diphenyltetrazoliumbenzoat wurde durch Schütteln des schwer löslichen p-Anisyl-diphenyltetrazoliumjodids (aus dem Chlorid mit Kaliumjodid gefällt) und Silberbenzoat in Wasser in der Lösung erhalten. Die wässerige Lösung wurde in Vakuum eingeengt. Der ölige Rückstand konnte durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther kristallin erhalten werden. Das Benzoat war ätherunlöslich und verbrauchte Lauge.

Erhitzungsversuche.

0,29 g p-Anisyl-diphenyltetrazoliumbenzoat wurde bis auf 190° circa 1 Stunde erhitzt. Es wurde keine Stickstoffentwicklung beobachtet. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen. Es war wenig in Lösung ge-

[16]) B. 29, 1846.

gangen Schm. 78° (vielleicht Anisylbenzoat). Der ätherunlösliche Rückstand verbrauchte Lauge.

0,4 g p-Anisyl-diphenyltetrazoliumrhodanid wurde bis auf 220° erhitzt, bis kein Stickstoff mehr entwickelt wurde. Vom Stickstoff wurden Spuren eines Öles, das nach Benzonitril roch, mitgerissen. (Vergleiche Diphenyltetrazol und Phenylsenföl.)

0,4 g Sbst.: 23,2 ccm Stickstoff; ber.: 23,2 ccm.

Versuche der Phenetyl-diphenyl-sulfoniumreihe.

Phenetyl-diphenyl-sulfoniumchlorid[17])

$$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \diagdown \quad C_6H_5 \diagup S — C_6H_5 \quad + — Cl$$

wurde durch Erhitzen von Diphenylsulfoxyd[18]) und Phenetol bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd dargestellt.

Die Fällungen und Löslichkeiten in Äther wurden wie in der Stilbazoniumreihe durchgeführt.

Um den Laugeverbrauch zu prüfen, wurde die Lösung über den öligen Salzen abdekantiert und diese mehrmals mit Wasser gewaschen.

Tabelle.

Fällungsmittel	*in Wasser*	*in Äther*	*Verhalten gegen Lauge und verdünnte Schwefelsäure*	*Charakter der erhaltenen Verbindung*
Cyanid	löslich			
Benzoat	unlöslich (ölig)	unlöslich (wird durch Äther aufgeteilt. Im Äther: Benzoesäure Schm. 116°)	verbrauchte Lauge	Salz
Cyanat	schwache Trübung	unlöslich		Salz
Rhodanid	unlöslich (ölig)	unlöslich	verbrauchte Lauge. Nach dem Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure konnten Rhodanidionen nachgewiesen werden	Salz

[17]) Ch. Soc. 89, 706.
[18]) B. 43, 290.

Fällungsmittel	*in Wasser*	*in Äther*	*Verhalten gegen Lauge und verdünnte Schwefelsäure*	*Charakter der erhaltenen Verbindung*
sym-Dinitrobenzoat	unlöslich (ölig)	unlöslich (wird vom Äther aufgeteilt. Im Äther: sym-Dinitrobenzoesäure Schm. 192°)	verbrauchte Lauge	Salz
o-Nitrobenzoat	unlöslich	unlöslich	verbrauchte Lauge	Salz

Erhitzungsversuche.

5,5 g p-Phenetyl-diphenyl-sulfoniumrhodanid wurde mit Kaliumrhodanid aus der Sulfoniumchloridlösung gefällt, filtriert, mit Alkohol vom Filter gelöst, der Alkohol abgedampft und mit Toluol azeotropisch das Wasser entfernt. Nach dem Trocknen konnten wir durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure Rhodanidionen nachweisen. Es lag also das Salz vor.

Dieses Sulfoniumrhodanid wurde 14,5 Stunden im Vakuum auf 200° erhitzt. Es destillierte während dieser Zeit 2,15 g eines Öles über, das Schwefel, aber keinen Stickstoff enthielt. (Nachweis mit Kaliumschmelze.)

Das Öl destillierte bei einer Badtemperatur von 162—170°/15 mm über. (Diphenylsulfid: Sdp.: 157—158°/16,5 mm.) Wir hatten hier das Diphenylsulfid erhalten. Um es exakt nachzuweisen, wurden 1,08 g unseres Öles mit 5 ccm Perhydrol in Eisessig zum Sulfon oxydiert (Parallelversuch mit Diphenylsulfid)[19]. Nach dreitägigem Stehen kristallisierte aus der mit Wasser verdünnten Lösung das Sulfon (1,1 g) aus. (Parallelversuch verlief ganz analog.) Unser Sulfon schmolz bei 114°, Vergleichssubstanz bei 124°. Das aus dem Versuch erhaltene Sulfon, 0,95 g aus Alkohol umkristallisiert, schmolz bei 116°, Vergleichssubstanz aus Alkohol bei 120°.

Unser Sulfon, 0,7 g aus 40 ccm Zyklohexan, schmolz bei 117°. Vergleichssubstanz 0,1 g aus 6.8 ccm Zyklohexan schmolz bei 126°.

Diese Schmelzpunktdifferenz ist unerklärt, da eine Analyse unseres Sulfons fast die theoretischen Werte des Diphenylsulfons ergab.

0,0350 g Sbst.: gef.: 66,08% C; ber.: 66% C.
gef.: 4,25% H; ber.: 4,6% H.

Der Destillationsrückstand wurde mit Äther ausgezogen. Im Äther waren noch Spuren einer schwefelhaltigen Substanz. Der ätherunlösliche Rückstand (1,3 g) enthielt Schwefel und Stickstoff (Kaliumschmelze).

Um die Frage nach der Entstehung dieses Rückstandes beantworten zu können, machten wir folgende zwei Versuche:

[19]) B. 43, 290.

a) 1,02 g Äthoxyphenylrhodanid[20]) und 4,56 g Diphenylsulfid wurden 2 Stunden auf 200° erhitzt. Darnach wurde eine Vakuumdestillation angeschlossen. Bei 170° (Badtemperatur) und 15 mm destillierte alles über (5,3 g, eingewogen 5,58 g). Die beiden Substanzen konnten nicht getrennt aufgefangen werden, da die Siedepunkte zu dicht beieinander lagen. (Phenetylrhodanid: 155°/15 mm; Diphenylsulfid: 157°/16,5 mm). Es war kein Rückstand erhalten worden.

b) 1,14 g Äthoxyphenylsenföl[21]) und 7,16 g Diphenylsulfid wurden 2 Stunden auf 200° erhitzt. Darauf wurden im Vakuum bei 160—170° und 18 mm 7,79 g überdestilliert (Äthoxyphenylsenföl: Siedepunkt: 151°/18 mm). Der Rückstand der Destillation wurde mit Äther ausgezogen. Es blieb eine braune Substanz ungelöst (sehr wenig), die Schwefel und Stickstoff enthielt.

Die beiden Substanzen wurden noch einmal längere Zeit (7 Stunden) erhitzt, wodurch ein etwas größerer Rückstand erhalten wurde.

Wir hatten also beim Erhitzen von Diphenylsulfid mit dem Senföl auch einen schwefel- und stickstoffhaltigen Rückstand wie im Zersetzungsversuch des Sulfoniumrhodanides erhalten, sodaß wir annahmen, daß der Zerfall des Sulfoniumrhodanides über das Phenetylsenföl verlief.

4,35 g p-Phenetyl-diphenylsulfoniumbenzoat wurden wie beim Rhodanid beschrieben getrocknet und im Vakuum auf 180° erhitzt. Es destillierten 0,7 g Substanz, die 0,55 g Benzoesäure enthielt. Im Rückstand wurden noch 0,25 g freie Benzoesäure gefunden, im ganzen also 0,8 g, frei von gebundenen 1,2 g. Das Sulfoniumbenzoat zerfällt also unter Benzoesäureabspaltung.

12,6 g Triäthyloxoniumborfluorid[22])

wurde bei 10° in eine konzentrierte Lösung von 25 g Kaliumrhodanid eingetragen und 40 Stunden stehen gelassen, dann mit Äther versetzt und filtriert. Der Äther wurde abgetrennt, getrocknet und abdestilliert. Rückstand: 4,1 g = 64%. Der Rückstand wurde destilliert. Es gingen von 3,2 g: 2,41 g zwischen 142 und 146° über. Einen nennenswerten Vorlauf hatten wir nicht erhalten und deshalb war kein Äthylsenföl entstanden (Äthylsenföl: Sdp.: 132°). Es war nur Äthylrhodanid erhalten worden.

Versuche der Diphenyljodoniumreihe.

Diphenyljodoniumjodid wurde nach CH. HARTMANN und V. MEYER[23]) dargestellt.

---

[20]) Dargestellt wie Phenylrhodanid B. 23, 739.

[21]) Dargestellt wie Phenylsenföl B. 33, 2726; B. 15, 985.

[22]) Triäthyloxoniumborfluorid wurde uns liebenswürdigerweise von Professor MEERWEIN zur Verfügung gestellt.

[23]) B. 27, 504.

Diphenyljodoniumrhodanid wurde aus der wässerigen Lösung des Diphenyljodoniumbenzoates[24]) mit Kaliumrhodanid gefällt. Es war in Äther und Benzol unlöslich. Nach Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure fällte Kaliumjodid das schwer lösliche Diphenyljodoniumjodid und in der Lösung konnten Rhodaniden nachgewiesen werden. Es war danach ein Salz.

Diphenyljodoniumrhodanid (4,75 g) wurden langsam auf 113° erhitzt, wo ein praktisch augenblicklicher Zerfall des Salzes beobachtet wurde. Mit freier Flamme wurden 2,12 g (= 61,5%) Jodbenzol (Sdp.: 187,7°) (Temperatur bis 200°) überdestilliert. Im Rückstand war Phenylrhodanid (Sdp.: 242°) und vielleicht Phenylsenföl (Sdp.: 232°). Zu diesem Rückstand wurden 2,5 g Anilin gegeben und kurze Zeit erwärmt, um etwa entstandenes Phenylsenföl als Diphenylthioharnstoff nachzuweisen. Das Öl wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt, worauf ein roter Niederschlag ausfiel, der aus wenig Alkohol, mit Tierkohle gekocht, gelb auskristallisierte und bei 60° schmolz. Wir hatten keinen Diphenylthioharnstoff erhalten, der bei 154° schmilzt.

Nach einer langsamen Zersetzung des Jodoniumrhodanides (7,64 g) unter siedendem Benzol konnten wir aus der Benzollösung durch Destillation im Vakuum 2,53 g Jodbenzol und 2,82 g (= 93%) Phenylrhodanid isolieren. Durch Erhitzen der Phenylrhodanidfraktion mit Anilin auf circa 100° (aufgearbeitet über Wasserdampfdestillation und Ausschütteln des Destillates mit Äther, der mit verdünnter Säure, Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen wurde) erhielten wir wieder wie oben eine bei 56° schmelzende Substanz, die dampfflüchtig war. Im Rückstand der Wasserdampfdestillation konnten wir keinen Diphenylthioharnstoff nachweisen. In beiden Versuchen wurde bewiesen, daß Diphenyljodoniumrhodanid in Jodbenzol und Phenylrhodanid zerfallen war.

Das auffallende Reaktionsprodukt, das aus Phenylrhodanid und Anilin erhalten wurde, veranlaßte uns, diese beiden Substanzen zusammenzugeben und 12 Stunden stehen zu lassen (7 g Phenylrhodanid[25]), 14 g Anilin). Durch eine Vakuumdestillation konnten 11,11 g Anilin bei 80°/18 mm und 5,96 g Phenylrhodanid bei 104°/16 mm zurückerhalten werden. Der Destillationsrückstand (1,25 g) schmolz bei 55°, also wie in den Zersetzungsversuchen.

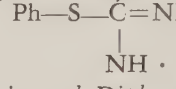
Die Annahme, daß unser Phenylrhodanid verunreinigt war, wurde durch einen Versuch mit dem oben erhaltenen Phenylrhodanid widerlegt, bei dem wir ebenfalls die neue Substanz vom Schmelzpunkt 56° erhielten.

Erhitzten wir 1,34 g Phenylrhodanid mit 2,23 g Anilin 17 Stunden auf ca. 100°, so erhielten wir auch durch Aufarbeitung mit einer Wasserdampfdestillation (wie im Zersetzungsversuch) dieselbe dampfflüchtige Substanz (1,03 g) vom Schmelzpunkt 60°.

---

[24]) Diss. STADELMANN, Würzburg 1935.
[25]) B. 23, 739.

Da diese Substanz im Nachweis des Phenylsenföls (durch seine Dampfflüchtigkeit im Gegensatz zum Diphenylthioharnstoff) nicht störte, wurde sie von uns nicht weiteruntersucht. Es war möglich, daß Anilin sich an die C N-Bindung des Phenylrhodanides angelagert hatte zu



Je 5 g *Resorzin und Diphenyljodoniumbenzoat*

wurden in einer halben Stunde bis auf 130° erhitzt, wobei das Jodoniumsalz sich zersetzte. Durch Lösen der Schmelze in Äther, Ausschütteln mit Wasser, dann Bicarbonatlösung (in der 1 g Benzoesäure ber.: 1,5 g gefunden wurde) und Lauge wurde im Äther noch Jodbenzol gefunden. Durch Ansäuern und Ausäthern der Lauge erhielten wir 4,3 g eines Öles, das noch viel Resorzin enthielt. Dieses wurde mit Wasser ausgewaschen und das unlösliche Öl (0,48 g) in Äther aufgenommen. Bei 180°/14 mm war zwar kein glattes Destillieren zu erreichen, mehr ein Überschäumen; den vermuteten Resorzinmonophenyläther[26]), der bei 185°/12 mm destilliert, sicher zu identifizieren, war nicht möglich, da wir auch mit der nach G. Lock erhaltenen Vergleichssubstanz weder durch Kuppeln mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid noch durch Verestern mit sym-Dinitrobenzoylchlorid eine charakteristische Reaktion dieses Äthers fanden.

Indenversuche.

2 g Diphenyljodoniumbenzoat wurden in Gegenwart von 20 g Inden bei 60° in 9 Stunden unter fortwährendem Rühren zersetzt. Die Indenlösung wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bei der Inden, Jodbenzol und etwas Phenylbenzoat überdestillierten.

> Den Gehalt an diesem ergab eine Verseifung (nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile) zu 0,39 g = 0,24 g Benzoesäure.

Nicht dampfflüchtig war 3,5 g polymeres Inden. Das im Polymerisat enthaltene Phenylbenzoat wurde mittels einer Verseifung bestimmt. Dazu wurden 0,55 g Kaliumhydroxyd in 16,5 g Benzylalkohol gelöst. In dieser Lösung war das Kaliumbenzoat unlöslich. Durch Fällen mit verdünnter Salzsäure wurden daraus 0,25 g Benzoesäure isoliert. Im Versuch wurden im Ganzen 0,49 g Benzoesäure (ber.: 0,61 g) gefunden. Die Rückgewinnung von Inden (13,9 g) ist nicht quantitativ möglich, da mit dem verwendeten Äther nennenswerte Mengen übergehen, die Pikrinsäure dabei nicht festhält.

Im nächsten Versuch sollte gezeigt werden, ob es die Phenyl- oder Azyloxylradikale sind, welche das Inden polymerisieren. Um das zeigen zu können, wollten wir die Zersetzung mit Phenyl-m-nitrophenyljodoniumbenzoat wiederholen. Wir erhielten bei der Darstellung des zugehörigen

[26]) G. Lock: M. 55, 167.

Chlorides aus Quecksilberdiphenyl und m-Nitrophenyljodidchlorid[27]) in Wasser nur ganz geringe Ausbeuten; auch beim Versuch, diese beiden Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff umzusetzen, erhielten wir nur m-Nitrojodbenzol und Phenylquecksilberchlorid. Daraufhin wurde von uns dieses Jodoniumsalz entsprechend der Vorschrift des Diphenyljodoniumsalzes[28]) aus Jodobenzol, m-Nitrojodosobenzol[29]) und Silberoxyd dargestellt. Die Ausbeute war auch hier schlecht, wir mußten die Darstellung einige Male wiederholen, um genügend Substanz zu erhalten. Aber Titrationen zeigten, daß diese Substanzen nicht einheitlich waren.

Zur Titration wurde die Jodoniumbenzoatlösung angesäuert, die Benzoesäure ausgeäthert, ihre Ätherlösung über Wasser eingedampft und titriert:

> Äquiv.-gew.: 439, 309, 352; ber.: 447 — 0,3 g Sbst.: 6,84 ccm n/10 NaOH — 0,3 g Sbst.: 9,73 ccm n/10 NaOH — 0,3 g Sbst.: 8,51 ccm n/10 NaOH.

Aber alle drei Präparate waren Jododiumsalze (Jodidfällung) und enthielten Stickstoff.

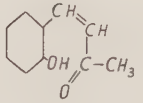
2,65 g dieses stickstoffhaltigen Jodoniumsalzes wurde mit 27,2 g Inden bei 60° in zwei Stunden zersetzt. Mittels einer Wasserdampfdestillation wurde Inden und Jodbenzol von dem harzartigen Polymerisat (1,87 g) getrennt. Im Rückstand der Destillation befanden sich 0,3 g Benzoesäure. Aus dem Polymerisat wurde durch Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge m-Nitrophenol und durch sechsmaliges Ausschütteln mit Äther m-Nitrojodbenzol entfernt. Danach enthielt das Polymerisat kein Jod mehr (Kupferdrahtprobe), wohl aber wurde Stickstoff durch eine Kaliumschmelze darin nachgewiesen.

Aus dem Stickstoffgehalt des Polymerisates geht hervor, daß Phenyl- bezw. Nitrophenylradikale Inden polymerisiert hatten.

7 g Diphenyljodoniumbenzoat wurden mit 35 g Pinakon 15 Stunden auf 60° erhitzt. Es wurde keine Spaltung des Pinakons in Aceton beobachtet. (Negative Jodoform- oder Dibenzalacetonprobe.)

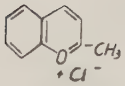
Die Versuche über Pyryliumverbindungen,

die in der folgenden Tabelle kurz beschrieben sind, wurden durch Erhitzen des Salicylalacetons[30]),

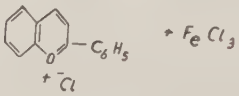


des daraus erhaltenen Pyryliumsalzes[31])

[27]) B. 40, 4066.
[28]) B. 27, 504.
[29]) B. 26, 1311.
[30]) B. 24, 3180.
[31]) A. 356, 299.



und des Phenyl-2-phenopyryliumchlorid-ferrichlorid-doppelsalzes[32])



in Eisessig mit den entsprechenden N-haltigen Verbindungen bezw. Schwefelwasserstoff und Salzsäure gemacht. Die entstandenen Substanzen wurden entweder durch Verdünnen mit Wasser oder durch Eindampfen in Vakuum isoliert.

Die chlorfreien Verbindungen wurden durch Schütteln der Chloride mit Lauge und Äther erhalten.

Die zur Titration benutzten Perchlorate wurden durch Fällen der chlorfreien Substanzen (gelöst in Ameisensäure) mit Perchlorsäure dargestellt.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach SWIETOSLAWSKI in Äther ausgeführt.

(Die hier einzuschaltende Tabelle befindet sich auf S. 40/41.)

Anmerkungen zur Tabelle:

a) gefunden durch Bezug der Analysenwerte auf **1** N.
b) gefunden durch Bezug der Analysenwerte auf **1** N oder 1 Cl (Übereinstimmung experimentell 1 : 1,16).

Analysenwerte der in der Tabelle stehenden Bestimmungen:

1) 0,1890 g Sbst.: 3,53 ccm n/10 NaOH
2) 0,1340 g Sbst.: 17,24 g Äther; 0,02° Temperaturerhöhung (nach SWIETOSLAWSKI)
3) 0,4022 g Sbst.: 8,65 ccm n/10 NaOH
4) 0,2421 g Sbst.: 6,17 ccm n/10 NaOH
5) 0,1694 g Sbst.: 5,67 ccm n/10 NaOH
6) 0,3081 g Sbst.: 4,04 ccm n/10 NaOH
7) 0,0419 g Sbst.: **0,0222 g H_2O; 0,1144 g CO_2**
8) 0,0920 g Sbst.: 2,32 cm N (20°, 743,2 mm)
0,0470 g Sbst.: 0,0250 g H_2O; 0,1300 g CO_2
9) 0,0664 g Sbst.: 1,05 ccm N (18°, 748 mm)
0,1152 g Sbst.: 0,0186 g AgCl
0,0354 g Sbst.: 0,0204 g H_2O; 0,0926 g CO_2
10) 0,0515 g Sbst.: 0,87 ccm N (18°, 752 mm)
0,0460 g Sbst.: 0,1310 g CO_2; 0,0256 g H_2O
11) 0,1131 g Sbst.: 0,0076 g AgCl
0,1171 g Sbst.: 0,165 g $BaSO_4$
12) 0,1230 g Sbst.: 0,0190 g $BaSO_4$
13) 0,2905 g Sbst.: 0,0350 g AgCl
0,3086 g Sbst.: 0,0310 g $BaSO_4$
14) 0,0809 g Sbst.: 0,85 ccm N (20°, 751 mm)
15) **0,1748 g Sbst.: 0,0097 g $BaSO_4$.**

Zu der Wahl der Versuchsanordnung sei noch bemerkt: Anstelle des Ammoniaks der ersten Versuche erhofften wir vom Glykokollmethylesterchlorhydrat die möglicherweise leichtere Bildung einer Pyridinium- anstelle einer Pyridin-Verbindung. Um die Methylgruppe des Salicylalacetons bezw. des Pyryliumchlorides daraus als Ursache weitergehender Kondensationen auszuschließen, erfolgte der Übergang zum Phenyl-2-phenopyrylium-chlorid, der sich ebenfalls nicht als wirksam erwies. Da an eine Konkurrenzreaktion gedacht wurde, die das Salicylalaceton vor dem Übergang in das Pyryliumsalz unseren Synthesen entzöge, kam dieses als solches fertig zur Verwendung. Das hohe Molekulargewicht der erhaltenen Verbindung zeigt aber schnelle Kondensation auch des Pyryliumsalzes selbst an.

Substanzen	*Lösungs-mittel*	*N-haltige Substanz bezw. Schwefelwasserstoff*	*Tempera und Ze*
Salicylalaceton	Eisessig-Salzsäure		80° 1 Stunde
Salicylalaceton	Eisessig-Salzsäure	Ammoniumacetat	118° 4½ Stun
Salicylalaceton	Eisessig	Glykokollmethylester-chlorhydrat	118° 2 Stunde
Salicylalaceton	Eisessig-Salzsäure	dgl.	118° 1½ Stun
Salicylalaceton	Eisessig	Schwefelwasserstoff	80° 1½ Stun
Salicylalaceton	Eisessig-Salzsäure	dgl.	80° 2 Stunde
Salicylalaceton	Eisessig-Salzsäure	dgl.	80° 2 Stunde
Phenyl-2-phenopyryliumchlorid-ferrichlorid-doppelsalz	Eisessig	Ammoniumacetat	118° 3 Stunde
Phenyl-2-phenopyryliumchlorid-ferrichlorid-doppelsalz		mit Ammoniak und Äther geschüttelt	2 Stunde
Methyl-2-phenopyryliumchlorid	Eisessig-Salzsäure	Schwefelwasserstoff	80° 2 Stunde
Methyl-2-phenopyryliumchlorid	Eisessig-Salzsäure	Cacmiumsulfid	135° 18 Stund
Methyl-2-phenopyryliumchlorid	Eisessig-Salzsäure	Ammoniumacetat	118° 3 Stunde

[32]) A. 356, 301.

elle.

Aufarbeitung	Äquivalentgewicht a) durch Titration	durch Verbrennung	Substanz enthält
engen im Va- m (H_2-Strom)	des Chlorides: 535. 1) Mol-Gew. d. Base 816. 2)	der Cl-freien 7) Substanz: 162	
dünnen mit sser	des Perchlorates: 465—392. 3), 4)	der Cl-freien Substanz: 483. 8)	2,87% N, 8) Cl-frei
dgl.	des Perchlorates: 598. 5)	der Cl-haltigen Substanz: 886. 9) b)	1,82% N und 3,99% Cl 9)
dgl.		der Cl-freien Substanz: 719. 10)	1,92% N, 10) Cl-frei
dgl.			S-frei
engen im Va- m (H_2-Strom)	des Chlorides: 762,7. 6)		2,76% Cl, 1,93% S, 11) 2,12% S, 12) Cl-frei
engen im Va- m (H_2S-Strom)			2,98% Cl, 1,38% S, 13)
Wasser, Na- lauge und er versetzt			1,21% N, 14) Cl-frei
er ab- illiert			Stickstoff
engen im Va- m (H_2S-Strom)			Schwefel
engen im uum			0,76% S, 15) Cl-frei
dünnen mit sser			N-frei

Inhalts-Uebersicht.

Seite

Allgemeiner Teil 5

Zusammenfassung 19

Versuchsteil 20

Erhitzung von Dimethyl-benzyl-phenyl-ammoniumrhodanid . 20

Versuche der Stilbazoniumreihe 20

Versuche der Flavindulinreihe 23

Versuche der Phenylpyridiniumreihe 26

Versuche mit Diphenyltetrazol 28

Versuche der Triphenyltetrazoliumreihe 29

Versuche der p-Anisyl-diphenyltetrazoliumreihe . . . 31

Versuche der Phenetyl-diphenylsulfoniumreihe . . . 32

Versuch mit Triäthyloxoniumborfluorid 34

Versuche der Diphenyljodoniumreihe 34

Versuche über Pyryliumverbindungen 37

Lebenslauf.

Ich, *Ilse Stoll,* Tochter des Fabrikbesitzers *Wilhelm Stoll* und dessen Ehefrau *Johanna,* geb. Platz, bin am 11. August 1910 in Torgau geboren.

Von Ostern 1917 bis Ostern 1927 besuchte ich das Lyzeum in Torgau und erhielt das Versetzungszeugnis zur Obersekunda. Von Juli 1927 bis Juni 1928 war ich in einer Haushaltungsschule in Kassel. Nach einem Privatstudium vom September 1928 bis Ostern 1929 trat ich in die Unterprima der dreistufigen Studienanstalt in Dresden-N. ein und bestand dort Ostern 1931 die Reifeprüfung. Anschließend immatrikulierte ich mich an der Universität Kiel für Chemie, wo ich am 20. Dezember 1933 das erste Verbandsexamen ablegte. Im Sommersemester 1934 studierte ich in Königsberg/Pr. Seit Wintersemester 1935 besuchte ich die Universität Würzburg und bestand am 29. Mai 1935 das zweite Verbandsexamen. Die vorliegende Arbeit führte ich von Wintersemester 1935/36 bis Wintersemester 1937/38 aus.